



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 103 587 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.05.2001 Patentblatt 2001/22

(51) Int Cl. 7: C09J 7/02

(21) Anmeldenummer: 00125180.0

(22) Anmelddatag: 18.11.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 29.11.1999 DE 19957451

(71) Anmelder: Beiersdorf Aktiengesellschaft
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder: Spies, Manfred, Dr.
24576 Bad Bramstedt (DE)

(54) Verpackungsklebebänder

(57) Verpackungsklebeband mit einem Träger und einer Klebemasse, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebemasse als Butadien/Methylmethacrylat-Dispersi-

on mit einem Butadiengehalt größer 55% in Abmischung mit Harzdispersion auf dem Träger beschichtet und anschließend getrocknet ist.

B schreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Entwicklung von Haftklebebändern auf Basis von Butadien/Methylmethacrylat Latices mit einem hohen Butadiengehalt und Harzdispersionen.

5 [0002] In der Patentliteratur existiert eine Vielzahl von Anmeldungen zur Herstellung von Verpackungsklebebändern.

[0003] Die seit langem bekannten klassischen Klebemassesysteme für Verpackungsklebebänder basieren im wesentlichen auf Naturkautschuk, Styrol-Blockcopolymeren und Polyacrylaten.

10 [0004] Die Naturkautschuksysteme werden üblicherweise als Lösung in einem aliphatischen Lösungsmittelgemisch eingesetzt. Wasserbasierte Naturkautschukmassen auf Basis Zentrifugenlatex sind ebenfalls bekannt. Für die Einstellung der geforderten klebetechnischen Eigenschaften ist der Zusatz von Harzen, Füllstoffen, Alterungsschutzmitteln unumgänglich. Eine Vernetzung erfolgt entweder chemisch über zugesetzte Vernetzungsagentien, oder physikalisch über z.B. Elektronenstrahlhärtung.

15 [0005] Synthetische Kautschuke auf Basis von Styrol-Blockcopolymeren wurden in der Vergangenheit ebenfalls als Klebemassen für Verpackungsklebebänder beschrieben. Hierbei handelt es sich um 100% Systeme, die nach Abmischung mit Harzen und weiteren Coagenzien im geschmolzenen Zustand ohne Anwesenheit von Lösungsmitteln oder Wasser aufgetragen werden können.

20 [0006] Die Verwendung von Polyacrylaten als Klebemassen für Verpackungsklebebänder ist ebenfalls bekannt. Neben Lösungen aus Polyacrylaten sind in der Vergangenheit auch Polyacrylatdispersionen beschrieben worden, die nach Compoundierung mit Harzdispersionen und weiteren Coagenzien die Anforderungen einer Verpackungsklebebandmasse erfüllen. Acrylatdispersionen zeigen ein relativ schlechtes Anfaßverhalten auf Kartons, insbesondere dann, wenn das Substrat aus mehrfach recycelten Papieren stammt, was bei Verpackungskartons zunehmend der Fall ist. Durch Zusatz von Harzdispersionen kann dieser Mangel beseitigt werden. Da Naturharzdispersionen auf Basis von Kolophoniumderivaten die Kohäsion von Acrylatmassen häufig in unerwünschter Weise beeinflussen, bedient man sich eher der kohäsiveren Kohlenwasserstoffharzdispersionen, die von verschiedenen Harzherstellern angeboten werden.

25 [0007] Als Trägermaterialien für Verpackungsklebebänder werden üblicherweise mono- oder biaxial gereckte Polyolefine, PVC-Typen oder Papiere eingesetzt.

[0008] Butadien/Styrol Latices werden im Bereich der "Pressure Sensitive Adhesives" seit vielen Jahren zur Imprägnierung und Stabilisierung von Trägermaterialien eingesetzt. Hierbei stehen Papiere Gewebe und Vliese im Vordergrund. Die Imprägnierung oder Beschichtung darf aufgrund der Anwendung keinesfalls klebrig sein. Die für diese Anwendung eingesetzten Butadien/Styrol Copolymere müssen daher einen relativ hohen Anteil an hartmachenden Monomeren enthalten, aber andererseits genügend weichmachendes Monomer, so daß das Copolymer insgesamt noch elastisch ist. Butadien/Styrol Latices mit einem Butadiengehalt von etwa 25-50% erfüllen diese Anforderung sehr gut. Filme dieser Copolymere sind in Abhängigkeit des Butadiengehaltes, mäßig elastisch bis elastisch, und nicht klebend. Derartige Copolymere sind schon seit vielen Jahren auf dem Rohstoffmarkt verfügbar (Butofan®-Typen der BASF, diverse Typen von Dow und Synthomer). Bedingt durch ihre Herstellung enthalten derartige Latices bzw. Dispersionen Emulgator-Systeme, um eine Kompatibilität zwischen der organischen und der wässrigen Phase herzustellen.

30 [0009] Butadien/Styrol Copolymere wurden in der Vergangenheit auch als Basispolymere für Etikettenmassen eingesetzt. Im Bereich der Etiketten kommt der Kohäsion häufig sekundäre Bedeutung zu, so daß schwach klebende Systeme nach Compoundierung mit üblichen Tackyfier in vielen Fällen ausreichende Eigenschaften zeigen.

35 [0010] Als Gerüstpolymer für Verpackungsklebebandmassen sind nicht oder schwach klebende Copolymere auf Basis von Butadien/Styrol Copolymeren nur mangelhaft geeignet, da sie nur mit erheblichen Mengen an Tackyfierharzen klebrig gemacht werden können, was wiederum mit einem weitreichenden Kohäsionsverlust verbunden ist. Dieses schließt eine Anwendung als Klebemasse für Verpackungsklebebänder aus.

40 [0011] Butadien/Styrol Copolymere mit einem hohen Butadiengehalt sind dagegen als Gerüstpolymere für Verpackungsklebeband von hohem Interesse.

[0012] Butadien Copolymere, die als Copolymerisationspartner ein hartes und damit kohäsives Segment enthalten, sind als Gerüstpolymere für anspruchsvolle Haftklebemassen aber von grundsätzlichlichem Interesse.

45 [0013] Aufgabe der Erfindung war es, weitere Butadiencopolymere für die beschriebene Anwendung bereit zu stellen, die die genannten Mängel nicht aufweisen, und mit denen ein Haftklebeband gemacht werden kann das den Anforderungen einer Verpackungsklebebandes gerecht wird.

50 [0014] Gelöst wurde die Aufgabe durch Verwendung von Butadien/Methylmethacrylat Dispersionen mit einem hohen Butadiengehalt, die mit geeigneten Harzdispersionen abgemischt wurden. Zu den so erhaltenen Compounds können ggf. weitere Coagenzien wie z. B. Alterungsschutzmittel oder weitere Emulgatoren zugemischt werden, um den Alterungsschutz zu verbessern oder die Abrolleigenschaften weiter an die Anwendung anzupassen. Nach Beschichtung der Klebemasse auf einem Polymer- oder Papierträger ist ein Haftklebeband erhältlich, das die Anforderungen eines Verpackungsklebebandes im Hinblick auf Tack, Klebkraft, Kohäsion und Abrolleigenschaften voll erfüllt.

Kl bemaß n:

[0015] Die Copolymerisation von Methylmethacrylaten mit Butadien in wässrigem Medium liefert Copolymeren, die filmbildend sind, und die einen für druckempfindliches Kleben geeigneten Tg aufweisen. Butadien/Methylmethacrylat 5 Dispersionen werden allgemein durch den Einbau geringer Mengen carboxylhaltiger Gruppen stabilisiert, was gleichzeitig die Haftung auf vielen Untergründen verbessert.

[0016] Als Klebemassen für die Erfindung können insbesondere carboxylierte Butadien/Methylmethacrylat Copolymer-Dispersionen eingesetzt werden mit einem Butadienanteil von 55-95%, vorzugsweise 60-85%, bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil an Methylmethacrylat und Butadien, die im Gemisch mit Harzdispersionen eine hervorragende 10 Eignung als Klebemassen für Verpackungsklebebänder zeigen. Carboxylierte derartige Copolymeren enthalten insbesondere unter 10%, bevorzugt unter 5% bezogen auf den Monomergehalt an carboxylhaltigen Comonomer, insbesondere Acrylsäure, im Copolymer.

[0017] Erfindungsgemäße Butadien/Methylmethacrylat-Dispersionstypen mit einem einem Butadiengehalt >60% sind z.B. von Synthomer erhältlich.

[0018] Als Harzkomponente können sowohl Dispersionen synthetischer Harze (z.B. Kohlenwasserstoffharz, Terpenphenolharze etc.), als auch Naturharzdispersionen (z. B. Kolophoniumderivate, Polyterpene etc.) verwendet werden.

[0019] Kohlenwasserstoffharzdispersionen sind aufgrund der hohen Kohäsion deutlich zu bevorzugen. Der Schmelzpunkt der Basisharze sollte im Bereich 50-120°C liegen, vorzugsweise 60-100°C. Bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt an Butadien/Methylmethacrylat Copolymer und Harz sollte der Harzanteil im Bereich 5-60%, vorzugsweise 20 10-40% liegen. Zur gezielten Einstellung der kleintechnischen Eigenschaften können auch Mischungen aus unterschiedlichen Harzen eingesetzt werden. Zur Verbesserung des Alterungsverhaltens können Dispersionen üblicher Alterungsschutzmittel zugesetzt werden, die aus dem Bereich der Elastomeren hinreichend bekannt sind.

[0020] Weiterhin können bei Bedarf weiterer Additive zur Anpassung der Produkteigenschaften zugesetzt werden, wie z.B. Füllstoffe, Weichharze, Öle oder Emulgatoren z.B. vom Typ alkoxylierter Alkyphenole. Mit diesen Additiven 25 gelingt es, die Abreileigenschaften in gewünschter Weise zu beeinflussen.

[0021] Die Einstellung der Adhäsion/Kohäsion Balance kann durch chemische Vernetzung über die vorhandenen Carboxylgruppen durch zugesetzte Vernetzungssagenzen wie z.B. Aluminium- oder Titanelat erfolgen. Eine strahlenchemische Vernetzung ist im Gegensatz zu vielen Styrol-Blockcopolymeren aufgrund des ausreichend hohen Molekulargewichtes ebenfalls möglich.

[0022] Eine Übersicht über mögliche Harzdispersionen findet sich in: Donatas Satas, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, 2. Edition Resin Dispersion by Anne Z. Casey S. 545-566

[0023] Erfindungsgemäße Harzdispersionen sind z.B. über Hercules (NL) erhältlich.

[0024] Der Klebemasseauftrag beträgt 10-120g/m², bevorzugt 15-40g/m².

Trägermaterialien:

[0025] Als Trägermaterialien für die Erfindung kommen die für Verpackungsanwendungen üblichen Trägermaterialien in Betracht. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um Folien und Papiere, die aufgrund ihrer Eigenschaften und des Herstellungs- bzw. Nachbehandlungsprozesses die geforderten mechanischen Eigenschaften aufweisen.

[0026] Im Falle der Folien handelt es sich im wesentlichen um Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid und andere für die Anwendung üblichen Polymere und Copolymere, die sowohl einschichtig als auch mehrschichtig eingesetzt werden können. Bei mehrschichtigen Systemen kann auch die Zusammensetzung und die Dicke der einzelnen Schichten variieren.

[0027] Monoaxial und biaxial gereckte Polypropylene werden häufig für Verpackungsklebebänder, Strapping Tapes 45 und andere Klebebänder eingesetzt, bei denen eine definierte Reißfestigkeit von nicht unerheblicher Bedeutung ist.

[0028] Monoaxial gereckte Polypropylene zeigen eine besonders gute Reißfestigkeit und geringe Dehnung in Längsrichtung. Derartige Trägermaterialien werden häufig für Strapping Anwendungen eingesetzt.

[0029] Zur Erzielung gleichmäßiger Festigkeitswerte in Längs- und Querrichtung müssen Folien biaxial gereckt werden.

[0030] Sowohl mono- als auch biaxial gereckte Polypropylene und Polyethylene sind als Trägermaterial für die Erfindung besonders geeignet. Die Reckverhältnisse orientieren sich dabei an den entsprechenden Anforderungen.

[0031] Es können sowohl Blas-, als auch Flachfolie eingesetzt werden.

[0032] Die Dicken der Folien liegen zwischen 10 und 250 µm, bevorzugt zwischen 20 und 120 µm.

[0033] Um eine ausreichende Haftung der Klebemasse auf dem Trägermaterial sicherzustellen muß die Oberflächennenergie der zu beschichtenden Seite innerhalb eines definierten Bereiches liegen. Dieses kann entweder über eine zusätzliche Beschichtung mit einem Primer g währleistet werden, oder über eine Oberflächenbehandlung. Bevorzugt wird eine Corona- oder Flammenvorbehandlung, mit der die gewünschten Oberflächenenergien erreicht werden können. Die Oberflächenenergien sollten in einem Bereich von 25-50mN/m, bevorzugt 30-45 mN/m liegen.

5 [0034] Als Trägermaterialien kommen desweiteren imprägnierte und hochgeleimt definiert gekreppete Papiere mit Reißfestigkeiten in Betracht, die den gewünschten Anforderungen genügen. In Abhängigkeit der gewünschten Anwendung können sowohl Papiere mit höherer Längs-Dehnbarkeit als Quer-Dehnbarkeit eingesetzt werden, als auch Papiere mit höherer Quer-Dehnbarkeit als Längs-Dehnbarkeit, sowohl in gebleichter, als auch in der umweltfreundlichen ungebleichten Version.

6 [0035] Alle Prozentangaben beziehen sich auf Gewichts-%.

Beispiele:

10 **Beispiel 1**

15 [0036] Eine Dispersionsklebemasse bestehend aus 70% einer carboxylierten Butadien/Methylmethacrylat Dispersion mit einem Butadiengehalt von etwa 70% (VL 10533, Butadien/Methylmethacrylat Dispersion der Firma Synthomer) und 30% Tacolyn 1070 (KW-Harzdispersion der Firma Hercules) wird mit einem Drahtrakel kontinuierlich mit einer Schichtdicke von 25 g/m² auf einer mit 35 mN/m coronavorbehandelten 30µm dicken BOPP Folie beschichtet. Die Prozentangaben sind auf den Feststoff-Gehalt bezogen.

20 **Technische Bedingungen:**

25 [0037]

Maschine	Technikumsbeschichtungsanlage
Auftragswerk	Drahtrakel
Trägerbahngeschwindigkeit	3,5 m/min

30 [0038] Das beschichtete Material wird anschließend thermisch getrocknet:

35 Trocknung (Schwebedüsentrockner): Zone 1: 80 °C
Zone 2: 85 °C

40 [0039] Das Ballenmaterial wird anschließend zu Rollen geschnitten.

Klebtechnische Daten (Frischzustand):

45 [0040]

40 Klebkraft/Stahl: 2,20N/cm
Microscherweg (40°C, 3N: 10 µm
Thermoscherweg (5°C/min, 3N): 150°C

50 **Beispiel 2:**

55 [0041] Eine Dispersionsklebemasse bestehend aus 80% einer carboxylierten Butadien/Methylmethacrylat Dispersion mit einem Butadiengehalt von 70% (VL 10511, Butadien/Methylmethacrylat Dispersion der Firma Synthomer) und 20% Tacolyn 1070 (KW-Harzdispersion der Firma Hercules) wird mit einem Drahtrakel kontinuierlich mit einer Schichtdicke von 25 g/m² auf einer mit 35 mN/m coronavorbehandelten 30µm dicken BOPP Folie beschichtet. Die Prozentangaben sind auf den Feststoffgehalt bezogen.

50 **Technische Bedingungen:**

55 [0042]

Maschine	Technikumsbeschichtungsanlage
Auftragswerk	Drahtrakel
Trägerbahngeschwindigkeit	3,5 m/min

55 [0043] Das beschichtete Material wird anschließend thermisch getrocknet:

Trocknung (Schwebedüsentrockner): Zone 1: 80 °C
 Zone 2: 85 °C

[0044] Das Ballenmaterial wird anschließend zu Rollen geschnitten.

5

Klebtechnische Daten (Frischzustand):

[0045]

10 Klebkraft/Stahl: 2,40N/cm
Microscherweg (40°C, 3N: 156 pm
Thermoscherweg (5°C/min, 3N,): 58°C

15 Patentansprüche

1. Verpackungsklebeband mit einem Träger und einer Klebemasse, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebemasse als Butadien/Methylmethacrylat-Dispersion mit einem Butadiengehalt größer 55% in Abmischung mit Harzdispersion auf dem Träger beschichtet und anschließend getrocknet ist.
2. Verpackungsklebeband nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Harzdispersion vom Typ einer Kohlenwasserstoffharzdispersion ist mit einem Erweichungspunkt des Basisharzes zwischen 50 und 120°C.
- 25 3. Verpackungsklebeband nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Harzdispersion ein Gemisch aus mehreren Kohlenwasserstoffharzdispersionen oder ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffharzdispersionen mit Naturharzdispersionen ist.
4. Verpackungsklebeband nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Klebemasse durch zugesetzte übliche Vernetzer (z.B. Aluminium- und Titanelat, weitere Metallkomplexe, Isocyanate, Epoxid, etc.) chemisch vernetzt ist.
- 30 5. Verpackungsklebeband nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Klebemasse physikalisch vernetzt ist, insbesondere durch z.B. ESH.
- 35 6. Verpackungsklebeband nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein gerecktes oder ungerecktes Polyolefin mit einer Foliendicke zwischen 20 und 120 µm, ein PVC oder ein Papier ist.
7. Verpackungsklebeband nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der Masseauftrag der Klebemasse 10-120 g/m² beträgt.
- 40 8. Verpackungsklebeband nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung der Masseverankerung eine physikalische Oberflächenbehandlung des Trägers erfolgt ist oder der Träger mit einem Primer vorbehandelt ist.
- 45 9. Verpackungsklebeband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Butadien/Methylmethacrylat-Dispersion vom Typ einer carboxylierten Butadien/Methylmethacrylat-Dispersion ist.
10. Verpackungsklebeband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Harzanteil im Bereich 5 - 60%, insbesondere 10 - 40% bezogen auf den Gesamtstoffgehalt liegt.
- 50 11. Verwendung eines Verpackungsklebebandes nach einem der Ansprüche Anspruch 1 - 10 zum Verkleben mit hoher Anfassklebkraft und hohen Kohäsionswerten insbesondere auf recycelten Papieren oder Pappn.

55